Ricerche del Prof. GIOACCHINO TADDEI intorno alle reazioni dell' ossido di rame idrato sullo zucchero di latte, su quello d' uva, e di canna. *Firenze, Tipografia Pezzati;* Luglio 1842.

§. 1. Studiando le reazioni, che si suscitano nell' ossido di rame, ed in varie sue combinazioni da non poche sostanze organiche, mi è avvenuto di osservare dei fenomeni, i quali a me parvero essere non senza interesse, sia per la Terapia speciale, e per la Medicina forense, sia pel commercio, per le arti ec.

Era da molto tempo noto ai Chimici esser lo zucchero dotato della proprietà di ripristinare l' ossido di rame: su che fidando anche di troppo giunsero alcuni a proporre, e impiegare lo zucchero come antidoto dei sali di rame, e di altri composti cuprici, senza avvertire che l' effetto n' è manchevole, o troppo meschino, laddove non vengano riunite le opportune circostanze; e che differente eziandio n'è poi l'azione, secondochè la qualità dello zucchero impiegato è da riferirsi all'uno o all'altro dei due tipi fissati dai Chimici *(zucchero di canna, e zucchero d'uva).*

Il primo a fissare l' attenzione su questa prerogativa dello zucchero fu Vogel; di cui le osservazioni vennero poscia non solo confermate ma anche ampliate ed estese da Woehler, e Peligot, i quali a confronto dello zucchero comune sperimentarono anche lo zucchero di latte, o la così detta *lattina*, non lasciando di osservare che dell' uno come dell'altro la facoltà disossidante verso gli ossidi del rame veniva notabilmente favorita ed accresciuta dalla presenza degli alcali caustici, e dalla temperatura. Nessuno però di costoro immaginò di trarne un utile partito, nessuno si accinse a determinare le differenze, che nei resultamenti si ottengono, secondo che la disossidazione del rame è operata dallo zucchero di latte, o da quello di canna ec. nessuno si occupò di determinare il valore da darsi alle varianti, nel fenomeno indotte da cause diverse in concorso di materie organiche azotate.

2. Io mi rivolsi a questo genere di ricerche, convinto per rispetto allo zucchero di latte, che in nessun' epoca quanto in quella attuale avrebbe potuto tornare utile l'esame minuzioso ed attento delle proprietà chimiche di questa sostanza. Dico così 1.° perchè avendoci la scienza rivelato potersi, mercè di una nuova specie di fermentazione (che lattica è detta) operare la trasformazione dello zucchero di latte in acido lattico (a) potrebbe ben facilmente accadere

(a) Ved. Journal de Pharmacie et des Sciences accessoires N.° VI; Juin 1841. Recherches sur la fermentation lactique par MM. Boutron-Charlard

che, o per vizioso metodo di preparazione, o per qualche negligenza commessa, più o meno di zucchero di latte, o di altro zucchero, rimanesse promiscuato con i lattati, tutta voltachè alla preparazione e confezione di questi sali vengano impiegati il latte od il suo siero spontaneamente inaciditi, o sivvero i succhi vegetabili fatti espressamente fermentare, all'oggetto di averne acido lattico ec. (a); 2.° perchè giovandosi l'odierna pratica medica di varj lattati nel trattamento curativo di non pochi morbi, non sarebbe punto da maravigliarsi, che, come non mancarono persone di mala fede e disoneste, le quali si permisero di adulterare i sali di chinina con magnesia, acido se-biborico, ec, così non mancasse il fraudolento che per sete d'illecito guadagno andasse falsificando i lattati di ferro, di chinina ec. con zucchero comune, ma più specialmente con zucchero di latte, come quello che potrebbe anche meglio occultarvisi, avuto riguardo alla facilità colla quale il debole suo sapor dolce, potrebbe restare ecclissato da quello, o fortemente stittico del lattato a base di uniossido di ferro, o eminentemente amaro del lattato di chinina.

3. Onde pormi in grado di ammettere o di escludere l'esistenza sia del zucchero di latte, sia di quello di canna ec., io mi sono appigliato ad un partito ben semplice. L'esperimento da istituirsi esige pochi mezzi, ed oltre che è facile e pronto nella sua esecuzione, i resultati che somministra, o negativi o positivi che siano, si mostrano così ben netti e distintivi da non potere equivocare l'una coll'altra le due suddivisate sostanze.

Dirò prima del modo di rinvenire lo zucchero di latte, andando in cerca di esso nei composti ove è molto probabile che si contenga, talora per maliziosa frode, talora per accidentalità; e tali appunto sarebbero i lattati di ferro, e di chinina, di che oggi la Medicina frequentemente fà uso.

4. Lattato di ferro *(lattato di uniossido di ferro)*. Disciolto un poco di questo sale in discreta quantità d'acqua, coll'ajuto di moderato calore, vi si versa dell'ammoniaca caustica fino a precipitarne tutto

et Frémy; e Taddei Elem. di Farmacologia, Ediz. seconda, Vol. IV. Fermentaz. pag. 583. Firenze presso G. Piatti.

(a) Ci è noto che il succo delle barbe bietole, delle carote ec. esposto in ambiente, di cui la temperatura ascenda circa ai 40 centigr. anzichè subire la fermentazione alcoolica o spiritosa, com'è proprio dei succhi zuccherini, subisce altra specie di fermentazione ch'è detta viscosa, inquantochè i prodotti ne sono una materia viscosa analoga alla gomma, mannite, e acido lattico. Ora essendo questo il resultamento della metamorfosi, cui soggiacque la materia zuccherina dei precitati succhi, egli è possibile che coll'acido lattico che ne provenne sia rimasto promiscuato più o meno di zucchero, tuttavolta che il processo fermentativo non abbia toccato il suo fine. (V. Taddei Op. cit. Vol. IV. Fermentaz. pag. 569).

l'uniossido di ferro; Quindi si filtra, ed aggiunti al liquor filtrato pochi grani di ossido di rame idrato, stemprato in una soluzione acquosa di potassa caustica, si espone il tutto all'azione del calore in un piccolo matraccio di vetro, o in una cassulina di porcellana. Prima che il mescuglio concepisca la temperatura dell'ebollizione vedesi il liquore (tuttavolta che nel sale assoggettato all'esperimento esista zucchero di latte) vedesi, ripeto, il liquore cambiare quasi ad un tratto il colore suo turchiniccio in verde sporco, ed in appresso in giallo ocraceo che resta permanente, e nel tempo medesimo intorbidarsi, e farsi intensamente opaco. Filtratone di bel nuovo il liquore, questo mostrasi giallo in principio, e finchè è caldo, e fassi poi di color marrone scuro.

5. All'opposto allorchè il lattato di ferro è puro e sincero, decomposto che sia nel modo stesso coll'ammoniaca, somministra un liquore che filtrato offre dei resultati negativi, sotto il medesimo trattamento dell'ossido di rame con potassa, e del calore; non cambia cioè il colore turchiniccio in giallo scuro, nè tampoco s'intorbida, o si opaca.

   Il resultato è pure il medesimo, se invece di ossido di rame s'impiega qualche goccia di un sale a base di esso, dopo avere al solito aggiunto al liquore una soluzione di potassa caustica; che è quanto dire esserne del tutto negativi i caratteri, quando il lattato è puro, ed all'opposto presentarsi il fenomeno della colorazione in giallo ocraceo con filtrazione di un liquore scuro, quando il sale contenga zucchero di latte. E la reazione ha luogo in pari modo, allorchè, invece di applicare al miscuglio il calore, lo si abbandona a se medesimo all'ordinaria temperatura; se non che in questo ultimo caso si richiede l'indugio di venti a trenta minuti primi, avanti che il doppio fenomeno del cambiamento di colore, e dell'opacamento del liquido abbia luogo.

6. Per rendersi conto dei fenomeni summenzionati, e pei quali si rende manifesta la presenza dello zucchero di latte nel lattato di ferro, è d'uopo richiamarsi alla mente che, mediante l'ammoniaca, vien precipitato l'uniossido metallico, e che in sequela di ciò rimane nel liquore del lattato ammoniacale con zucchero di latte: Aggiuntovi poscia l'ossido di rame con potassa caustica, l'ammoniaca cede a quest'ultima il suo posto, onde formasi lattato di potassa, e ammoniuro d'ossido rameico. Ma poichè la potassa viene impiegata al di là di quella che strettamente abbisognava per neutralizzare l'acido lattico, il di più di quest'alcali reagisce sullo zucchero di latte, disponendolo ad acidificarsi, od a mettersi in uno stato di elettricità opposta; ad operar la quale acidificazione concorre l'ossido di rame con tutto o con parte del proprio ossigeno,

essendo che quest'ossido rimane svincolato dall'ammoniaca a misura che dessa si volatilizza e si disperde.

Donde viene che lo zucchero di latte trasformatosi in acido formico ec. sì mercè l'ossigeno somministratogli dall'ossido rameico totalmente o parzialmente ridotto, sì mercè di quello involato all'aria, forma colla potassa eccessiva un formiato di questa base. L'ossido di rame intanto è ripristinato in metallo, o ridotto a più basso grado di ossidazione, (ossido birameico): Il quale mostrandosi e col colore, e cogli altri caratteri, che gli sono proprj, ci fa ben intendere come abbia avuto luogo il doppio fenomeno dell' intorbidamento o opacamento del liquore in un col cambiamento del color suo da turchiniccio in giallo ocraceo.

Dal che pure ben si rileva, dover la potassa che si adopra esser sempre in eccesso, affinchè a spese dell'ossigeno dell'ossido rameico la trasformazione di tutto lo zucchero di latte in acido formico si effettui; trasformazione, cui necessariamente tengono dietro la scolorazione del liquore, e la precipitazione o deposizione del rame ripristinato. Il calore sollecita la comparsa di cotali fenomeni, non tanto perchè svincola l'ossido di rame dalla precedente sua combinazione coll'ammoniaca, quant'anche perchè determina meglio o con più energia la decomposizione dello zucchero di latte, o la trasformazione di esso in acido formico ec.

7. Lattato di chinina. Nel sospetto che questo sale sia adulterato con zucchero di latte, potrassi far di meno di separarne la base col mezzo dell'ammoniaca, o di altro alcali; quindi renderassi l'operazione più sollecita, estinguendo il ridetto sale sospetto in un poco d'acqua insieme con piccola quantità d'ossido di rame idrato, cui, aggiunta una soluzione di potassa caustica, si agiterà e si esporrà il tutto entro un matraccio, o in una piccola cassula di porcellana a leggiero fuoco di brace, o alla fiaccola di una lampada a spirito di vino. Prima che il miscuglio entri in ebollizione, se zucchero di latte vi si contiene, il liquore s'intorbida e si opaca, cambiando al solito il suo colore da turchiniccio in giallo ocraceo, e deponendo ossido birameico sul fondo e sulle pareti del vaso. (V. §. 4). La chinina, che per mezzo della potassa viene precipitata, si agglomera, si addurisce, e prende un color rossigno in grazia del rame metallico, che in polvere tenuissima rimane imprigionato fra le molecole di essa. Il liquido che se ne separa col filtro è al solito tinto in giallo, e quindi in scuro. (V. §. 4).

8. Si comportano in simil guisa , sotto il trattamento anzidetto, il triossi-solfato (a) e il citrato di chinina, tuttavolta che trovisi con essi

(a) Questo nome equipollente di *solfato* è in ordine alla nomenclatura atomistica o quantitativa, essendo l'acido triossisolforico (solforico) costituito di 3. at. d'ossigeno e 1. at. di zolfo.

promiscuato lo zucchero di latte; mentre all'opposto in assenza del medesimo le soluzioni di questi stessi sali, sotto l'azione riunita della potassa e dell'ossido di rame mantengono il colore, che da quest'ultimo fu loro impresso. E qui pure si depone la chinina agglomerata, ma di color celestognolo, com'è proprio dei composti di rame.

Nel modo stesso, che abbiamo testè indicato, si procede per discoprire se più o meno di zucchero di latte esista promiscuato coi lattati di calce, di barite, di zinco, e coll'acido lattico provenienti sì questo che quelli dal latte o dal siero già fermentati, e fatti inacidire.

9. Latte e suo siero. Sono vari i liquidi che possono presentarsi colle sembianze o del latte o del siero. Per riconoscere se siano, o pur non siano tali, si fa ricorso al mezzo testè esposto dell'ossido di rame idrato e della potassa; mercè di che il miscuglio assume tosto un superbo color violetto col latte, e una tinta bleu col siero; colore però che è precario nell'uno come nell'altro liquido, poichè in capo a poco tempo, in virtù dello zucchero di latte che naturalmente contengono, entrambi s'intorbidano, si fanno gialli, colorando poscia il liquido in scuro; la quale istessa metamorfosi il latte ed il siero presentano anche nell'istante, qualora vengano esposti a moderato calore.

Lo zucchero di latte forma parte delle così dette polveri rinfrescanti, ed entra bene spesso nelle polveri dentifricie, non che in altri preparati o composti ad uso di cosmetico. L'impiego de'mezzi ben semplici, che sono stati esposti più sopra, servirà a disvelarne la presenza nell'istante.

10. Zucchero di canna (a). Indicherò il modo di reazione dello zucchero, tacendo le manipolazioni che si richieggono sia per renderlo accessibile ai reattivi che è necessario impiegare, sia per allontanare quelle materie, che imprimendo colore nel liquido potrebbero esserci d'ostacolo a ben determinare i resultamenti delle decomposizioni indotte.

Allorchè si mesce ossido di rame idrato, e soluzione di potassa caustica, con sostanze contenenti zucchero di canna, ec. il liquore assume colore azzurrognolo in quanto che, sotto l'influenza dell'alcali, l'ossido di rame rimane disciolto dalla materia zuccherina, del pari che lo è dallo zucchero di latte. Esposto il miscuglio al calore, e fatto bollire per alcuni istanti, si getta sopra un filtro di carta, sul quale rimane una porzione del rame ripristinato, sotto l'aspetto di finissima polvere di bel color rosso vivo, mentre l'altra

(a) Ciò che siamo per dire di questo vale per lo zucchero di barbe bietole, di acero, o di altro zucchero qualunque, che sia da riferirsi al tipo *zucchero di canna.*

porzione dell'ossido non ridotto, rimasta in soluzione, fa sì che il liquido, il quale traversa per il filtro, presenti il colore che possedeva per lo avanti, tranne l'essere alcun poco più languido.

11. Questo modo di comportarsi dello zucchero di canna è troppo diverso da quello dello zucchero di latte, perchè si abbia a confondere l'uno coll'altro; conciossiachè mentre la soluzione del primo, riscaldata fino all'ebollizione mantiensi tinta in celeste, o in bleu, senza opacarsi, quella del secondo non è ancora giunta al grado dell'ebollizione che s'intorbida e si opaca, al tempo stesso che coloratasi intensamente in giallo ocraceo, lascia traversare per il filtro un liquido intensamente giallo, il quale dopo il raffreddamento assume un colore marrone assai cupo. V. §. 4, 7, e 9.

12. Anche altro mezzo a conferma dei resultati ottenuti può essere adoprato, per differenziare lo zucchero di canna dallo zucchero di latte. Consiste questo nel far' uso d'ossido di rame non più in semplice miscela con la potassa, ma chimicamente combinato colla medesima mercè l'intervento di una sostanza azotata putrescibile, come l'albumina, la gelatina ec. A tale oggetto si fa digerire piccola quantità di albumina d'uovo, o fresca o secca, in una soluzione acquosa di potassa caustica, e vi si aggiunge dell'ossido di rame idrato fino a che il liquore mediante l'agitazione si colorisca intensamente in bel violetto. Questo stesso liquore violetto filtrato è la combinazione di rame, che devesi impiegare per eseguire l'esperienza comparativamente. Laonde, mesciutane piccola porzione col liquido, entro cui si sospetta l'esistenza dell'uno o dell'altro zucchero, si espone il miscuglio all'azione del calore fino a che bolla: ben presto questo s' intorbida più o meno fortemente, e versato dopo il raffreddamento su di un filtro lascia traversare il liquido con lo stesso bel colore violetto o ametista, che possedeva per lo avanti, tuttavolta che vi si contenga zucchero di canna. S' intorbida il miscuglio in pari modo, qualora contenga dello zucchero di latte, ma colla differenza però che il liquido, o caldo o freddo che sia, passa per il filtro non solo spoglio affatto di color violetto, ma sempre torbido e opaco, e senza deporre il rame ripristinato, se non in capo a qualche giorno, e mostrandosi in tal caso tinto in scuro marrone.

13. Zucchero d'uva (a). Il modo di comportarsi di questo zucchero verso l'ossido di rame, sotto l'influenza della potassa caustica, si ravvicina moltissimo a quello dello zucchero di latte (v. §. 4, 7, e 9).

Mescolato del siroppo d'uva con ossido di rame idrato sospeso in una soluzione acquosa di potassa caustica, vedesi, decorsi ap-

(a) Si riportano a questo tipo il mele, od il suo zucchero si cristallizzabile che incristallizzabile, quello di castagne, e di altri frutti dolci, lo zucchero d'amido, o artificiale ec.

pena pochi istanti, cambiare il colore del miscuglio da bleu o celeste in verde sporco, e quindi tingersi in bel giallo, passaggi tutti che si fanno all'ordinaria temperatura (18 a 20 centigr;) poscia il liquore intorbidarsi grandemente, e farsi opaco in pieno contatto d'aria: decorse alquante ore, l'ossido rameico ridotto a minor grado d'ossidazione (ossido birameico) si deposita sotto l'aspetto di polvere tenuissima e leggiera, intonacando uniformemente la superficie del vaso fino al livello cui il liquido s'inalza, e prendendo in seguito un colore scuro, intanto che il liquido schiarito presenta un bel color giallo cupo.

Messo in contatto il siroppo d'uva con egual peso di liquor violetto (soluzione albumino-potassica di ossido di rame v. §. 12) ben presto il colore assunto dal miscuglio svanisce, il liquore s'intorbida, e si tinge in giallo sporco.

14. Alla maniera stessa dello zucchero o siroppo d'uva si comporta il mele stemperato o disciolto nell'acqua alla temperatura ordinaria, lasciando sulle pareti del vaso, dopo il corso di alquante ore, un'intonaco di materia, che di gialla fassi scuro-rossigna, e somministrando un liquore tinto in bel giallo marrone. E se in contatto del mele, cui siasi aggiunta della potassa caustica, si pone l'ossido di rame disciolto nell'ammoniaca vedesi egualmente, e senza applicazione di colore, passare il miscuglio dall'azzurro al giallo chiaro, e quindi al giallo marrone, senza che però il liquido s'intorbidi, o si formi alcun deposito, fino a tanto che evvi presenza d'ammoniaca: e consimili a quelli del mele sono i resultamenti che ottengonsi sì dallo zucchero suo cristallizzabile, che da quello incristallizzabile separatone per mezzo dell'alcool; non scorgendosi differenza fra l'uno e l'altro, se non perciò che nel secondo gli effetti ne sono alquanto più solleciti che nel primo.

15. Queste esperienze, per le quali rendesi manifesta la pronta ed energica reazione, che lo zucchero d'uva esercita sull'ossido di rame idrato posto sotto l'influenza della potassa caustica, ci offrono una luminosa conferma alle importanti osservazioni, di cui la scienza si è recentemente arricchita rispetto alle diverse varietà di zucchero.

È oggi noto che, come lo zucchero di canna cristallizzato, e raffinato, può mediante la protratta ebollizione in acqua passare in parte allo stato di zucchero incristallizzabile, così può anche trasformarsi tutto quanto in zucchero d'uva ogniqualvolta, mescolato colla ventesima parte del proprio peso, e meno ancora, di un acido organico come il tartrico, il malico, l'ossalico ec. venga bollito alcun poco nell'acqua. Quindi l'enorme distanza che passa fra lo zucchero di canna e quello d'uva, quanto al respettivo loro modo di comportarsi coll'ossido di rame, ci pone nel caso di bene diffe-

renziare l'uno dall'altro, non che di riconoscere quando da zucchero di canna, sia per l'influenza di un acido, sia per quella di altra causa qualunque, abbia fatto passaggio a zucchero d'uva.

E di fatti la soluzione acquosa e fredda del primo messa in contatto con ossido di rame idrato, e sospeso in potassa caustica, prende un bel colore azzurro, e per molte ore lo conserva, senza intorbidarsi all' ordinaria temperatura: mescolata quella stessa soluzione con ossido di rame disciolto in albumina e potassa (liquor violetto v. §. 12) ne assume lo stesso colore, e lo ritiene senza alterazione di sorta, e senza intorbidamento o deposito per ventiquattro e più ore. All'opposto lo zucchero d' uva, non che quello di canna, resogli identico mediante l'ebollizione in acqua leggermente acidulata, si spogliano a freddo del colore, che alle respettive loro soluzioni venne impartito dall'ossido di rame, o fosse questo sospeso nella potassa, o pure fosse tenuto disciolto da una soluzione albuminosa del ridetto alcali (liquor violetto); e quindi sì nell' uno come nell' altro caso la miscela grandemente s'intorbida, deponendo una polvere gialla, e somministrando un liquido, che tinto parimenti in giallo addiviene in seguito più o meno scuro.

16. Puossi or dunque concludere dai fatti sin qui esposti, che quanto lo zucchero di canna mostrasi distante, per le già riferite sue caratteristiche, dallo zucchero di latte e dallo zucchero d'uva, altrettanto queste ultime due varietà si ravvicinano fra loro: Dalla qual differenza emerge luminosamente la conferma rispetto all'opinione oggi da Liebig, e da altri Chimici avanzata — che lo zucchero di canna non possa subire la fermentazione spiritosa o alcoolica, se prima trasformato non è in zucchero d' uva — Differenza, ripeto, che per rappresentare lo zucchero di canna ci determina a preferire la formula dello stesso Liebig $C^{12}\ H^{22}\ O^{11}$ a quella $C^{12}\ H^{24}\ O^{12}$, la quale da altri eragli stata assegnata, e per cui la summentovata varietà di zucchero rendevasi isomerica o identica allo zucchero di latte, espresso pur'esso colla formula $C^{12}\ H^{24}\ O^{12}$; Differenza infine, che ci pone in grado di meglio concepire come lo zucchero di latte contenuto nel siero, e lo zucchero di canna, ond'è condito il succo delle bietole ec., possano sì l'uno che l'altro, posti in condizioni diverse, divenir suscettibili di subire il primo la fermentazione lattica, non che l'alcoolica (a) il secondo or la fermentazione viscosa (b), or l' alcoolica; e ciò col solidificare entrambi una porzione d'acqua, o sia coll'appropriarsi idrogeno e ossigeno nelle proporzioni necessarie a produrre acqua, onde trasformarsi in zucchero d'uva espresso colla formula $C^{12}\ H^{28}\ O^{14}$.

(a) V. Taddei Op. cit. Vol. IV. Fermentaz. pag. 583.
(b) V. come sop. Vol. IV. pag. 569.